

PAT-NO: JP403229783A
DOCUMENT-IDENTIFIER: JP 03229783 A
TITLE: ACRYLIC SELF-ADHESIVE COMPOSITION AND SELF-
ADHESIVE TAPE, LABEL, AND SHEET
PUBN-DATE: October 11, 1991

INVENTOR- INFORMATION:

NAME
NAKAYAMA, MASARU

ASSIGNEE- INFORMATION:

NAME COUNTRY
SEKISUI CHEM CO LTD N/A

APPL-NO: JP02024911

APPL-DATE: February 2, 1990

INT-CL (IPC): C09J133/02, B32B007/12 , C09J007/04 , C09J133/08 ,
C09J133/14

ABSTRACT:

PURPOSE: To obtain a self-adhesive having tackiness with durability sufficient to withstand severe low-temperature preserving and transporting conditions by incorporating a specified crosslinking agent into a polymer of two specified (meth)acrylate or (meth)acrylic acid monomers.

CONSTITUTION: A self-adhesive composition obtained by incorporating 0.001-5 pts.wt. crosslinking agent comprising an organic compound or organometallic compound having a polyfunctional group into 100 pts.wt. polymer composed of 97.0-99.8wt.% of at least one monomer (a) of formula I (wherein R<SP>1</SP> is H or methyl; R<SP>2</SP> is 4-12C alkyl), 0.2-3.0wt.% of at least one

monomer

(b) of formula II or III (wherein R<SP>1</SP> is H or methyl), and 0-2.8wt.%

other monomer (c) copolymerizable therewith, wherein the glass transition

temperature of the polymer is -25°C or lower. This temperature is defined

as a temperature at which a loss tangent curve representing the ratio of loss

modulus to storage modulus (tanδ) shows a peak, based on the measurement

of the dynamic viscoelastic behavior of the polymer at a frequency of 10 HZ by

a viscoelastic spectrometer.

COPYRIGHT: (C)1991,JPO&Japio

⑪ 公開特許公報 (A) 平3-229783

⑤Int.Cl.⁵

C 09 J 133/02
 B 32 B 7/12
 C 09 J 7/04
 133/08
 133/14

識別記号

J DD
 J JW
 J DC

庁内整理番号

8016-4 J
 6804-4 F
 6770-4 J
 8016-4 J

⑩公開 平成3年(1991)10月11日

審査請求 未請求 請求項の数 2 (全6頁)

⑥発明の名称 アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シート

⑦特 願 平2-24911

⑧出 願 平2(1990)2月2日

⑨発明者 中山勝 京都府長岡市神足3丁目13番19号

⑩出願人 積水化学工業株式会社 大阪府大阪市北区西天満2丁目4番4号

明細書

発明の名称

アクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シート

特許請求の範囲

1. (a) 一般式 $\text{R}'\text{CH}_2=\text{CCOOR}^2$

(式中、 R' は水素又はメチル基、 R^2 は炭素数4～12のアルキル基)で表される一種以上のモノマー97.0～99.8重量%と、

(b) 一般式 $\text{R}'\text{CH}_2=\text{CCOOH}$ 又は $\text{CH}_2=\text{CCOOC}_2\text{CH}_2\text{COOH}$

(式中、 R' は水素又はメチル基)で表される一種以上のモノマー0.2～3.0重量%と、

(c) これらのモノマーと共重合可能な他のモノマー0～2.8重量%と、

を重合した重合体100重量部に対し、架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物0.001～5重量部を配合してなり、上記重合体のガラス転移温度が-25℃以下であるア

クリル系粘着剤組成物。

ここで、ガラス転移温度は、粘弾性スペクトロメーターにより重合体の動的粘弾性挙動を周波数10Hzにて測定し、その貯蔵弾性率と損失弾性率との比($\tan \delta$)である損失正接曲線のピークを示す温度で表すものとする。

2. 請求項1記載のアクリル系粘着剤組成物を用いた粘着テープ、ラベル、シート。

発明の詳細な説明

(産業上の利用分野)

本発明は、特に厳しい低温での粘着性能に優れたアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シートに関する。

(従来の技術)

アクリル系粘着剤は、粘着力、凝集力などの粘着性能及び耐候性、耐油性などに優れ、粘着テープ、ラベル、シートなどの製造に広く使用されている。

従来のアクリル系粘着剤には、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシリアクリレート

などのガラス転移点が比較的低く粘着性のポリマーを形成し得る(メタ)アクリル酸アルキルエステルを主成分とし、これに凝集力を向上させる成分として、アクリル酸や2-ヒドロキシエチルアクリレートなどの官能基を有するモノマー、その他メタクリル酸メチルや酢酸ビニルなどのガラス転移点が比較的高いポリマーを形成し得るビニル系モノマーを共重合した重合体が使用されている。

(発明が解決しようとする課題)

ところが、この種の従来のアクリル系粘着剤は、粘着力と凝集力とのバランスや高温での粘着剤の流れや側面からのはみ出し等の問題から、重合体のガラス転移温度を低くすることには限界があり、そのガラス転移温度はせいぜい-20℃前後とされていた。

それゆえ、従来のアクリル系粘着剤を用いた粘着テープ、ラベル、シートなどは、0℃～5℃程度の低温での使用では問題がないが、例えば最近多くなっている-20℃～-40℃という厳

しい低温での保存や輸送では、粘着力が極端に低下して剥がれ易く、使用に充分耐えられないという問題がある。

本発明は、上記の問題を解決するものであり、その目的とするところは、厳しい低温での保存や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有するアクリル系粘着剤組成物及び粘着テープ、ラベル、シートを提供することにある。

(課題を解決するための手段)

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、

(a) 一般式 R'



(式中、R¹は水素又はメチル基、R²は炭素数4～12のアルキル基で表される一種以上のモノマー-97.0～99.8重量%と、

(b) 一般式 R'



(式中、R¹は水素又はメチル基)で表される一種以上のモノマー-0.2～3.0重量%と、

(c) これらのモノマーと共に重合可能な他のモノ

マー-0～2.8重量%と、

を重合した重合体100重量部に対し、架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物0.001～5重量部を配合してなり、上記重合体のガラス転移温度が-25℃以下であることを特徴とする。

また、本発明の粘着テープ、ラベル、シートは、上記のアクリル系粘着剤組成物を用いることを特徴とする。以上の構成により前記の目的が達成される。

本発明において用いる上記(a)のモノマーとしては、例えば、n-ブチルアクリレート、2-エチルヘキシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、イソノニルアクリレート、ラウリルメタクリレート等のガラス転移点が低く粘着性のポリマーを形成し得るモノマーが好適に用いられる。これらの中でも、2-エチルヘキシルアクリレートが最も好ましい。

また、上記(b)のモノマーは、アクリル酸、メタクリル酸、2-ヒドロキシエチルアクリレ

ート、2-ヒドロキシエチルメタクリレートであり、ガラス転移点が高いポリマーを形成し得るモノマーで、しかも後述の架橋剤と反応して凝集力を向上させるものである。なお、(b)のモノマーは、重合反応の促進にも役立つ。これらの中でも、アクリル酸が共重合性や接着性の点で最も好ましい。

また、上記(c)のモノマーとしては、メチル(メタ)アクリレート、エチル(メタ)アクリレート、酢酸ビニル、スチレン、アクリルアミド、塩化ビニリデン等のガラス転移温度が比較的高いポリマーを形成し得るビニル系モノマーが必要に応じて用いられる。

しかし、本発明においては、上記(a)のモノマー成分は97.0～99.8重量%、(b)のモノマー成分は0.2～3.0重量%、(c)のモノマー成分は0～2.8重量%とされる。上記(a)のモノマー成分が97.0重量%未満で(b)のモノマー成分が3.0重量%を越えると、低温での粘着力やタックが低下し充分な効果が得られない。逆に、

(a) のモノマー成分が99.8重量%越え(b) のモノマー成分が0.2重量%未満では、凝集力が低下し被着体への糊残りや高温(例えば80℃)での側面からはみ出し等が発生し、また粘着テープ、ラベル、シートなどの打抜加工性も悪くなる。

上記(c) のモノマー成分は必要に応じて用いられるものであり、(a) 及び(b) のモノマー成分との関係から、2.8重量%以下となされる。

上記の(a)、(b)、(c) のモノマー成分からなる重合体は、一般にベンソイルパーオキサイ、アゾイソブチロニトリル等の重合開始剤を用いる常法の溶液重合或いは過硫酸カリウム等の重合開始剤を用いる常法の乳化重合で得られる。かかる重合体の分子量は、重量平均分子量(GPC法で測定)で50~100万に調節するのが好ましい。分子量を調節するために、ラウリルメルカプタン等の連鎖移動剤を使用してもよい。

そして、この重合体のガラス転移温度は-25℃以下とされる。ここでいうガラス転移温度は、

粘弾性スペクトロメーター(例えば、岩本製作所製)により上記重合体の動的粘弾性挙動を周波数10Hzにて測定し、その貯蔵弾性率と損失弾性率との比($\tan \delta$)である損失正接曲線のピークを示す温度で表したものである。上記のガラス転移温度が-25℃よりも高くなると、-20℃~-40℃という厳しい低温で粘着性能が低下し充分な効果が得られない。

さらに、本発明においては、上記の重合体に、架橋剤として多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物が配合される。このような架橋剤としては、上記重合体のカルボキシル基又は水酸基と反応し得るエポキシ樹脂、ポリイソシアネート、メラミン樹脂、アルキルエーテル化メラミン樹脂、尿素樹脂、多価金属塩、金属キレート等が用いられる。

かかる架橋剤は、重合体100重量部に対して0.001~5重量部が配合される。架橋剤の配合量が0.001重量部未満の場合は、凝集力が不足する。逆に、架橋剤の配合量が5重量部を越え

る場合は、粘着力やタックが低下する。

なお、必要に応じて、炭酸カルシウム、酸化チタン等の充填剤や增量剤、その他一般に用いられている粘着付与樹脂を少量配合してもよい。しかし、これらの配合剤は、一般に粘着剤のガラス転移温度の上昇を伴い、低温特性が低下する傾向があるので、できるだけ配合しないほうがよい。

このようにして、本発明のアクリル系粘着剤組成物が得られる。

そして、この粘着剤組成物は、例えば、溶剤に溶解された溶液として、これを紙、織布、不織布、セロハン、各種プラスチックフィルム、発泡シート、金属箔等の支持体に塗布し、例えば80~120℃程度の温度で数分間加熱乾燥することにより重合体を架橋剤により架橋させ、それにより支持体に粘着剤の層が設けられた粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

また、上記の粘着剤組成物の溶液を、紙、織布、不織布に含浸させ、上記と同様にして架橋

させ、それにより紙、織布、不織布に粘着剤が含浸された粘着テープ、ラベル、シートが得られる。また、上記の粘着剤組成物の溶液を、剥離性の支持体に塗布し、前記と同様にして架橋させ、それにより剥離性の支持体に粘着剤の層が設けられた粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

このようにして、本発明の粘着テープ、ラベル、シートが得られる。

(作用)

本発明のアクリル系粘着剤組成物は、前記した(a) のモノマー成分97.0~99.8重量%と(b) のモノマー成分0.2~3.0重量%とを構成成分として含有し、ガラス転移温度が-25℃以下の重合体を使用するものであり、従来では使用されなかったような構成成分で、しかも従来のものにはなかったような低いガラス転移温度を維持したまま、この重合体100重量部に対して多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物からなる架橋剤を0.001~5重量部配合し加熱

することにより、重合体のカルボキシル基或いは水酸基と架橋剤の官能基とが反応する。それにより特に厳しい低温での粘着性と凝集性との良好なバランスが発現する。

また、このようなアクリル系粘着剤組成物を用いた本発明の粘着テープ、ラベル、シートも、上記と同様に特に厳しい低温での粘着性と凝集性との良好なバランスが発現する。

(実施例)

以下、本発明の実施例及び比較例を示す。なお、アクリル系粘着剤組成物の粘着性能は、次の方法により評価した。

(1)試験片の作成

製造したアクリル系粘着剤組成物の溶液を、乾燥後の糊厚が約 25μ になるように剥離ライナー上に塗布し 100°C で3分間加熱乾燥した後、これを上質紙及びポリエチレン製の合成紙からなる支持体に転写し、その後 40°C で7時間加熱エージングして粘着テープを作成した。この粘着テープについて粘着性能（粘着力、保持力、

タック）を測定した。

(2)粘着力の測定

JIS Z 0237に準拠し、上記粘着テープの試験片（幅 10mm 、長さ 300mm ）の一端から長さ 120mm の部分を、 2kg のローラーで一往復させて研磨されたステンレス板（SP）及びポリエチレン板（PE）に貼り付け、 20°C 及び -20°C の雰囲気温度で、この粘着テープの他端をインストロン引張試験機で 300 mm/min の速度で 180 度角反対方向に引剥がし、その時の引き剝がし抗力（ $\text{g}/10\text{mm}$ 幅）を測定した。

(3)保持力の測定

JIS Z 0237に準拠し、上記粘着テープの試験片（幅 25mm ）の一端部分を、研磨されたスチール板（SP）に、接着面積が幅 25mm 、長さ 25mm となるように 2kg のローラで一往復させて貼り付け、これに荷重 1kg の重りをテープ下端に固定し、 40°C の雰囲気温度で吊し、粘着テープが落下するまでの時間を測定し、24時間で落下しない場合は、ずれた距離（ mm ）を測定した。

(4)ボールタックの測定

JIS Z 0237に準拠し、 20°C 及び -20°C の雰囲気温度で、30度の傾斜角度を持った上記粘着テープの試験片（長さ 100 mm ）の粘着面に、非粘着の助走路が 100 mm となる位置より鋼球を転がし、粘着面で停止する鋼球の最大径（鋼球の径は $2\sim 32/32$ インチで、その32倍の数値）でタックを表す。

実施例1

常法の溶液重合により、2-エチルヘキシルアクリレート成分98重量%とアクリル酸成分2重量%とからなり、重量平均分子量が50万、ガラス転移温度が -34°C の重合体の酢酸エチル溶液（重合体固体分50重量%）を製造した。

この溶液の重合体固体分100重量部に対して、架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトナート0.05重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、

前記の方法で上質紙を支持体とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能（粘着力、保持力、タック）を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例2

常法の溶液重合により、2-エチルヘキシルアクリレート成分98.5重量%とアクリル酸成分1重量%と2-ヒドロキシエチルメタクリレート0.5重量部とからなり、重量平均分子量が50万、ガラス転移温度が -32°C の重合体の酢酸エチル溶液（重合体固体分50重量%）を製造した。

この溶液の重合体固体分100重量部に対して、架橋剤としてトルエンジイソシアネート1.5重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能（粘着力、保持力、タック）を測定した。その結果を第1表に示す。

実施例3

常法の溶液重合により、イソノニルアクリレート成分98.5重量%とアクリル酸成分1重量%と、2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分0.5重量部とからなり、重量平均分子量が63万、ガラス転移温度が-27℃の重合体の酢酸エチル溶液（重合体固体分50重量%）を製造した。

この溶液の重合体固体分100重量部に対して、架橋剤としてトルエンジイソシアネート1.5重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能（粘着力、保持力、タック）を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例1

常法の溶液重合により、n-ブチルアクリレート成分99重量%とアクリル酸成分1重量%とからなり、重量平均分子量が62万、ガラス転移

温度が-23℃の重合体の酢酸エチル溶液（重合体固体分50重量%）を製造した。

この溶液の重合体固体分100重量部に対して、架橋剤としてアルミニウムアセチルアセトナート0.05重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能（粘着力、保持力、タック）を測定した。その結果を第1表に示す。

比較例2

常法の溶液重合により、2-エチルヘキシリーエト成分96.5重量%とアクリル酸成分3重量%と2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分0.5重量部とからなり、重量平均分子量が75万、ガラス転移温度が-24℃の重合体の酢酸エチル溶液（重合体固体分50重量%）を製造した。

この溶液の重合体固体分100重量部に対して、架橋剤としてトルエンジイソシアネート1.5重量部を少量の酢酸エチルに溶かして均一に混合してアクリル系粘着剤組成物の溶液を調製した。

このアクリル系粘着剤組成物の溶液について、前記の方法でポリエチレン製の合成紙を支持体とした粘着テープの試験片を作り、その粘着性能（粘着力、保持力、タック）を測定した。その結果を第1表に示す。

なお、表中で*印を付した数値は、粘着剤が硬くなつてぎざぎざになって（スリップスチックという）剥離したこと意味し、数値のばらつきが非常に大きい。

以上の実施例及び比較例から、実施例の粘着剤組成物及び粘着テープは、比較例の粘着剤組成物に及び粘着テープ較べ、例えば-20℃或いはそれ以下の厳しい低温下でも良好な粘着性能を保持していることがわかる。また、実施例1、2における粘着テープを、80℃の高温で1週間保管して変化を観察したが、粘着剤の流れや倒

面からのみ出し等の不具合はなく、また打抜きによるラベル加工適性にも問題はなかった。

（以下余白）

第1表

		実施例1	実施例2	実施例3	比較例1	比較例2
重合体	2-エチルヘキシリアクリレート成分 (%)	98	98.5	—	—	96.5
	イソノニルアクリレート成分 (%)	—	—	98.5	—	—
	n-ブチルアクリレート成分 (%)	—	—	—	99	—
	アクリル酸成分 (%)	2	1	1	1	3
	2-ヒドロキシエチルメタクリレート成分 (%)	—	0.5	0.5	—	0.5
ガラス転移温度 (°C)	—34	—32	—27	—23	—24	
	重量平均分子量 (万)	50	50	63	62	75
粘着剤	重合体の配合量 (重量部)	100	100	100	100	100
	架橋剤の配合量 (重量部)	0.25	—	—	0.25	—
	アルミニウムアセチルアセトネット トルエンジイソシアネート	—	1.5	1.5	—	1.5
粘着性能	SP 粘着力 (g/10 mm) 20°C	330	250	280	240	270
	—20°C	基材破れ	430	430	*0~300	*200~400
	PE 粘着力 (g/10 mm) 20°C	200	200	200	200	180
	—20°C	基材破れ	350	380	*0~300	*0~300
	SP 保持力 (mm) 40°C	0.5	0.2	0.2	0	0.2
ポールタック	20°C	16	17	16	11	7
	—10°C	3	3	3	3	4

(発明の効果)

上述の通り、本発明のアクリル系粘着剤組成物は、前記した(a) のモノマー成分97.0~99.8 重量%と(b) のモノマー成分0.2~3.0 重量% と(c) のモノマー成分0~2.8 重量%とを重合し、ガラス転移温度が-25°C以下の重合体100 重量部に対して、多官能基を有する有機化合物又は有機金属化合物からなる架橋剤0.001~5 重量部を配合してなり、それにより例えば-20°C~-40°Cという特に厳しい低温での保存や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有する粘着剤を得ることができる。

また、上記のアクリル系粘着剤組成物を用いた本発明の粘着テープ、ラベル、シートも、上記と同様に例えば-20°C~-40°Cという特に厳しい低温での保存や輸送にも充分に耐え得る粘着性能を有するものとなり、近年、急速に増加している冷凍宅配便や冷凍食品の包装用粘着テープ、荷札用又は値札用粘着ラベルとして好適に使用され得る。